

文章编号: 1006-9941(2017)08-0639-07

GAP 推进剂粘接体系组分迁移动力学研究

杨秋秋, 聂海英, 黄志萍

(湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 为研究组分在缩水甘油叠氮聚醚(GAP)推进剂/端羟基聚丁二烯(HTPB)衬层/三元乙丙(EPDM)绝热层粘接体系中的迁移,采用高效液相色谱(HPLC)测定了经过 50, 60 °C 和 70 °C 加速老化后体系中的主要迁移组分,计算了迁移组分的表观扩散活化能和扩散系数。结果表明,老化过程中硝酸酯增塑剂硝化甘油(NG)、1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)发生迁移,两者的表观扩散活化能均在 43 ~ 121 kJ · mol⁻¹,扩散系数在 10⁻¹⁹ ~ 10⁻¹⁶ m² · s⁻¹ 内。体系中胺类安定剂 1(AD1)、胺类安定剂 2(AD2)的迁移发生在固化过程,老化过程中主要以消耗为主;GAP 推进剂的力学性能与推进剂中 AD1 的含量有关,AD1 含量低于 40% 时,试件力学性能急剧下降。

关键词: 缩水甘油叠氮聚醚(GAP); 迁移; 扩散活化能; 扩散系数

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.08.004

1 引言

固体推进剂在装药及贮存期间,其中的水、增塑剂以及可溶解于液体的固体会发生界面间的迁移。推进剂组分迁移会带来一系列问题,如推进剂的能量性能、力学性能下降以及推进剂和衬层的粘接界面破坏等^[1]。组分迁移的研究一直是推进剂老化研究的重点之一。对于端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂体系,国内外学者对其中的增塑剂^[2-3]及燃速调节剂^[4-5]的迁移进行过大量研究。对于硝酸酯增塑的聚醚(NEPE)推进剂体系中的组分迁移,黄志萍等定性^[6]、定量^[7]地研究了 NEPE 推进剂粘接界面间几种主要的迁移组分,并对迁移机理及迁移动力学进行了深入分析^[8];尹华丽等^[9-10]又进一步研究了组分迁移对体系力学性能及界面粘接贮存性能的影响。目前,对 HTPB 推进剂和 NEPE 推进剂体系中组分迁移的研究已经比较成熟完备,而对于缩水甘油叠氮聚醚(GAP)推进剂及其粘接体系中组分迁移的研究尚未见公开报道。

基于此,本研究对 GAP 推进剂/HTPB 衬层/三元

乙丙(EPDM)绝热层粘接体系中几种可能迁移的组分的含量变化规律和迁移动力学进行了深入研究,结合粘接试件的力学性能变化分析了推进剂中几种组分的含量变化对粘接体系的影响,为 GAP 推进剂体系中防止组分迁移的研究提供参考。

2 实验部分

2.1 仪器与实验条件

高效液相色谱(HPLC, Alliance 2695, Waters, USA)进行组分测定,测定条件:流动相为 45 : 55(V : V)的水和乙腈,流速为 1 mL · min⁻¹, Esclipse C-18 色谱柱(250 mm × 4.6 mm, Agilent),二极管阵列检测器,进样体积 10 μL^[11]。

INSTRON 型材料拉伸试验机,测试温度为 20 °C,拉伸速度为 20 mm · min⁻¹。

2.2 样品制备与测定

本研究所用推进剂以 GAP 为粘合剂,NG、BTTN 为增塑剂,主要含有高能炸药,燃料金属铝粉以及胺类安定剂 1(AD1)、胺类安定剂 2(AD2)等。GAP 推进剂/HTPB 衬层/EPDM 绝热层矩形粘接试件按 QJ 2038.1 A-2004^[12]制备,用铝箔袋封装固化完成后的矩形粘接试件,放置于油浴烘箱中进行 50 °C 2.3 × 10⁷ s (262 天)、60 °C 1.7 × 10⁷ s (192 天)及 70 °C 1.2 × 10⁷ s (144 天)的加速老化,定期取样。

采用 INSTRON 型材料拉伸试验机测试粘接试件

收稿日期: 2016-12-08; 修回日期: 2017-02-10

作者简介: 杨秋秋(1991-),女,硕士研究生,主要从事固体推进剂组分迁移研究。e-mail: wendyyoung@163.com

通信联系人: 黄志萍(1965-),女,博士/研究员,主要从事固体推进剂及其原材料理化性能表征。e-mail: hgzp2005@aliyun.com

的最大抗拉强度, 拉伸至试件破坏。

从拉伸后的试件上剥离 GAP 推进剂、HTPB 衬层和 EPDM 绝热层, 将剥离的各层切成 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的细粒, 其中, 推进剂和衬层各称取 $0.3 \sim 0.4\text{ g}$, 绝热层称取 1 g , 放入具塞三角瓶中, 加入分析纯丙酮 20 mL , 室温下浸泡萃取 40 h 以上。将萃取液转移至 50 mL 的容量瓶中, 分析纯丙酮定容。采用 HPLC 检测, 用外标法根据各组分的峰面积计算组分含量。

3 结果与讨论

3.1 老化过程中组分含量变化规律

$70\text{ }^\circ\text{C}$ 老化 $1.2 \times 10^7\text{ s}$ 后粘接体系各层中的迁移组分 NG、BTTN、AD1 及 AD2 含量变化趋势以及粘接试件的力学性能随时间的变化趋势如图 1 所示。

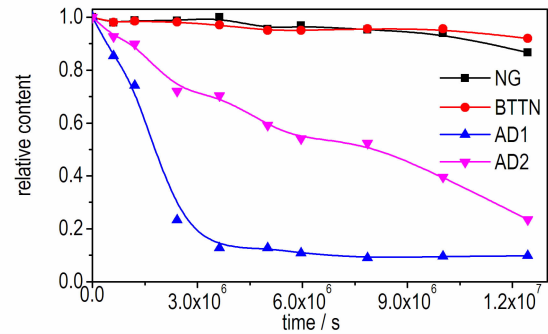
由图 1a 可知, 老化时间 $1.2 \times 10^7\text{ s}$ 内, 推进剂中各组分含量表现出不同的变化趋势。NG、BTTN 含量的变化趋势基本一致: 老化时间 $1.0 \times 10^7\text{ s}$ 前基本不变, 而后略呈下降趋势。AD1 呈现两阶段变化, 在老化 $2.4 \times 10^6\text{ s}$ 内迅速消耗, 之后浓度达平衡; AD2 含量逐渐均匀减少。老化期间, 推进剂中的硝酸酯和安定剂同时发生着反应和迁移这两个过程, 含量变化为两过程综合作用的结果。

由图 1b 可知, 衬层中 NG、BTTN 主要以迁移为主, 老化过程中含量逐渐增加; 且老化开始前就有 NG、BTTN, 说明固化过程推进剂中 NG、BTTN 就已经向衬层发生迁移, 固化期间 NG、BTTN 的迁移量分别占老化时间 $1.2 \times 10^7\text{ s}$ 时迁移量的 62.67% 和 57.85% , 可见固化过程中的迁移量相当大, 固化过程中的迁移比老化期间更快。衬层中 NG 的迁移量显著高于 BTTN。AD1、AD2 在衬层中主要以消耗为主, 含量逐渐降低, AD1 下降快于 AD2, 与推进剂中一致。

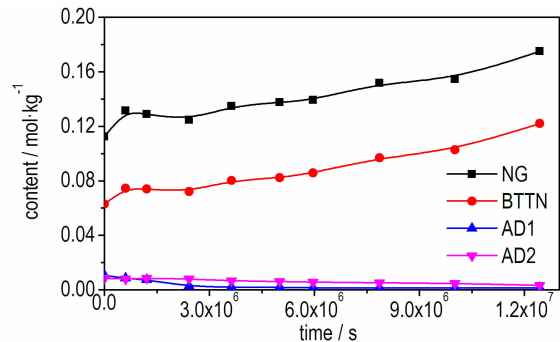
由图 1c 可知, 推进剂固化过程中, NG、BTTN 由衬层向绝热层发生迁移, 且固化过程中 NG、BTTN 的迁移量为老化时间 $1.2 \times 10^7\text{ s}$ 时浓度的 39.31% 和 31.87% , 这一值比衬层中的小。老化过程中, NG、BTTN 含量变化趋势一致, NG 的迁移量比 BTTN 大; 与衬层中不同的是, NG、BTTN 在绝热层中老化一段时间后浓度达到最大值, 继续老化时浓度有所下降。绝热层中, AD1 迅速消耗达平衡, AD2 在整个老化过程中逐渐消耗。

图 1d 中, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 老化时间 $1.2 \times 10^7\text{ s}$ 内, 试件的力学性能在 $3.6 \times 10^6\text{ s}$ 前变化不大, $3.6 \times 10^6\text{ s}$ 后急剧下

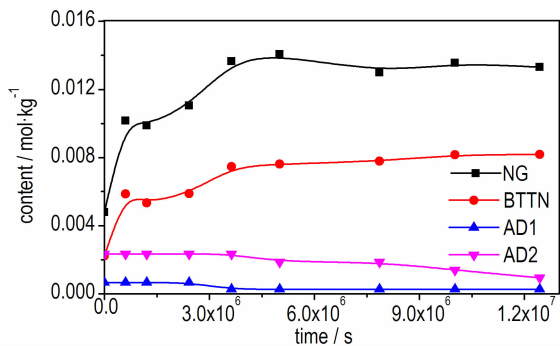
降。值得注意的是, 在老化 $3.6 \times 10^6\text{ s}$ 时观察到如图 2 所示的推进剂外部鼓起, 切开后发现推进剂内部有大



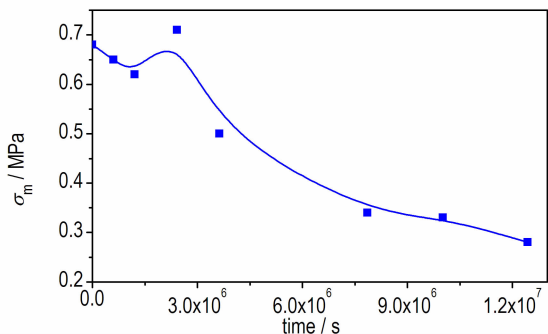
a. propellant



b. liner



c. insulation



d. tensile stress of specimen

图 1 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 老化 $1.2 \times 10^7\text{ s}$ 内各层中组分含量以及粘接试件的力学性能随老化时间的变化曲线

Fig. 1 The content of components in each layer during ageing at $70\text{ }^\circ\text{C}$ for $1.2 \times 10^7\text{ s}$ and the tensile stress of specimen

量裂纹。如图 3 所示,拉伸测试后的试件破坏均为推进剂内聚破坏,非粘界面处的破坏,推进剂/衬层的粘接强度取决于推进剂的内聚强度^[10]。

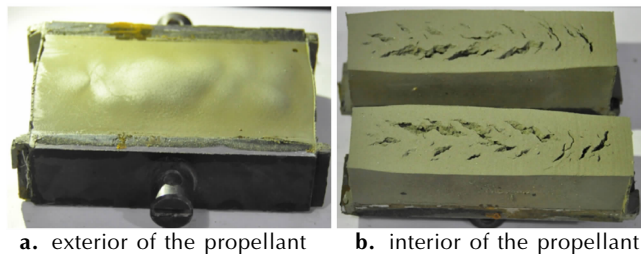


图 2 70 °C 老化 3.6×10^6 s 时推进剂内、外部形貌

Fig. 2 The morphology of exterior and interior of propellant when aged 3.6×10^6 s at 70 °C



图 3 拉伸测试后的试件

Fig. 3 Photograph of the specimen after tensile test

结合图 1a 推进剂中 AD1 含量随时间的变化曲线与图 1d 可知,试件开裂时,亦即力学性能急剧下降时,推进剂中 AD1 消耗尽,达到平衡值。这可能是因为推进剂中 AD1 消耗接近完全后不再继续反应,而 AD2 对硝酸酯分解的抑制作用较小^[13],且含量也下降近 30%,硝酸酯分解释放的气体产物迅速增多使得推进剂内部压力升高,超过推进剂允许的强度而发生开裂^[14],试件的力学性能亦急剧下降,故认为推进剂中 AD1 含量与 GAP 推进剂的力学性能变化有关,即当 AD1 含量低于 40% 时,GAP 推进剂力学性能急剧下降。

综上所述,固化期间 NG、BTTN 发生迁移,向衬层迁移的量约占老化 1.2×10^7 s 时迁移量的 60%,向绝热层迁移的量约占老化 1.2×10^7 s 时迁移量的 30%~40%,迁移量大,相比于老化过程,固化期间 NG、BTTN 迁移更快;老化期间,NG、BTTN 向衬层中迁移的量高于向绝热层中迁移的量。AD1、AD2 在推进剂、衬层和绝热层中以消耗为主,二者含量呈下降趋势。老化过程中,NEPE 推进剂体系^[6]中安定剂由推进剂向 HTPB 衬层和 EPDM 绝热层发生迁移的趋势非常明显,而在本研究体系中安定剂的消耗占主导地位,且 AD1 含量与 GAP 推进剂的力学性能变化有关。

3.2 动力学分析

为进一步研究组分迁移规律及迁移动力学,仍采

用 60 °C 和 50 °C 对同一批试件分别进行时长为 1.7×10^7 s 和 2.3×10^7 s 的加速老化,老化期间各组含量变化与试件力学性能变化如图 4、图 5 所示,对比

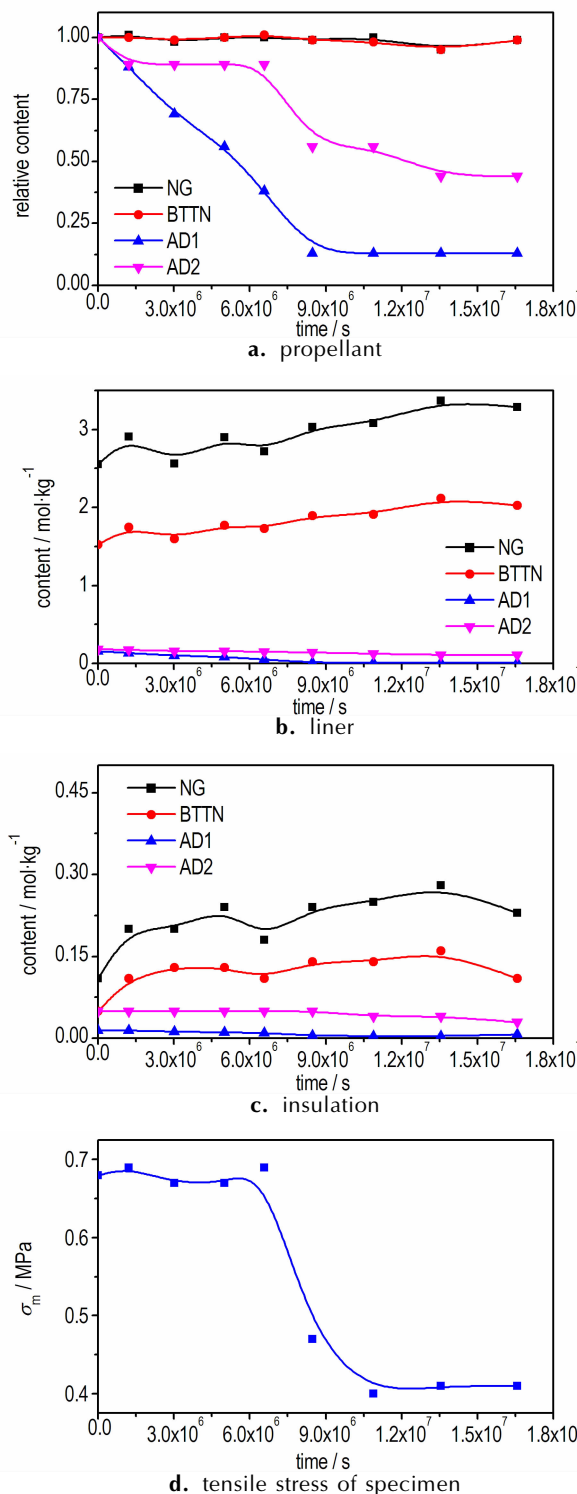


图 4 60 °C 老化 1.7×10^7 s 内各层中组分含量以及粘接试件的力学性能随老化时间的变化曲线

Fig. 4 The content of components in each layer during ageing at 60 °C for 1.7×10^7 s and the tensile stress of specimen

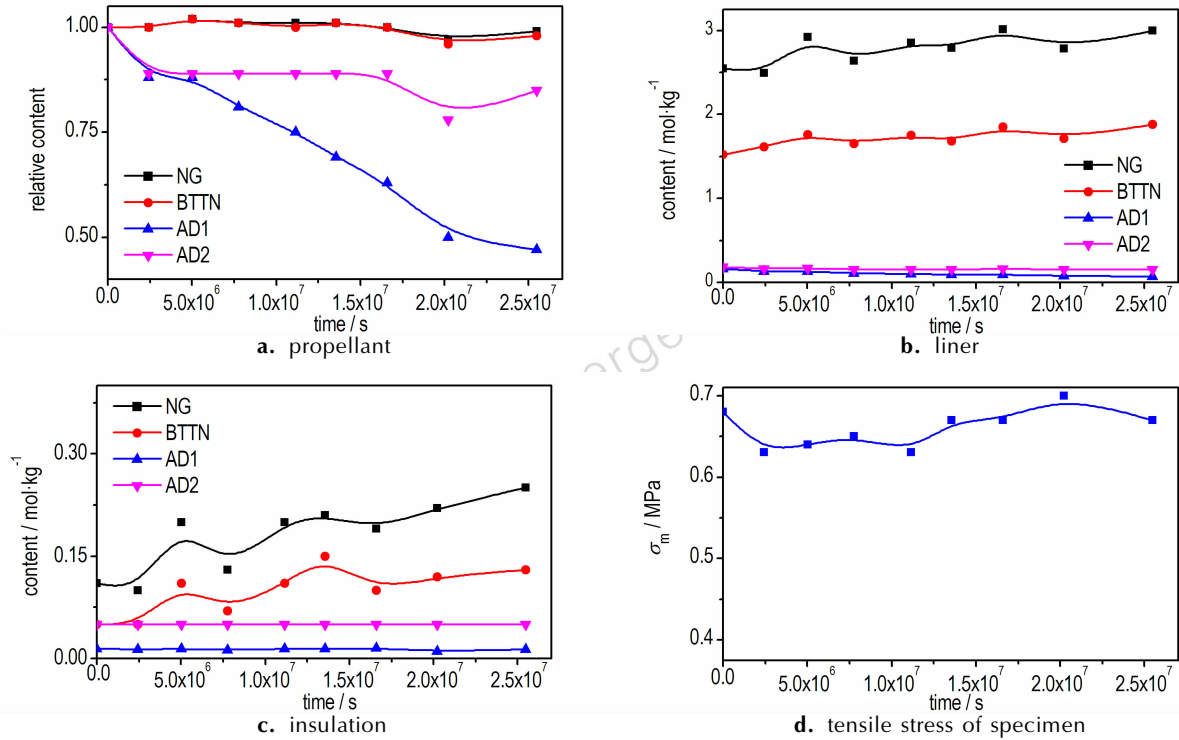


图5 50 °C老化 2.3×10^7 s 时各层中组分含量以及粘接试件的力学性能随老化时间的变化曲线

Fig.5 The content of components in each layer during ageing at 50 °C for 2.3×10^7 s and the tensile stress of specimen

图1、图4和图5可知,60,50 °C老化过程中各组分含量变化与70 °C老化过程中基本一致;与70 °C和60 °C老化过程比较而言,50 °C老化 2.3×10^7 s时,推进剂内AD1含量仍较高(大于40%),试件力学性能亦无突变,进一步表明AD1含量与GAP推进剂力学性能有关。由此可知,50,60,70 °C老化过程中,迁移组分NG、BTTN含量变化趋势一致;二者都发生由推进剂向衬层和绝热层的迁移,仅是不同温度下二者扩散速率和扩散难易程度不同。扩散系数(D)和扩散活化能(E_a)是用来描述组分迁移的扩散速率以及扩散难易程度的两个重要参数,可以很好地用来解释组分迁移机理,进而对采取相应的防迁移措施提供理论指

导。为此,计算了NG和BTTN的表观扩散活化能与扩散系数。

3.2.1 表观扩散活化能 E_a

50,60 °C和70 °C三个温度老化后测得的推进剂、衬层和绝热层中NG、BTTN的浓度 c 与时间 t 采用 $c = k_1 t + k_2 t^2 + b$ 进行拟合,拟合常数 k_1 、 k_2 、 b 见表1。

由表1可知,推进剂、衬层只有 k_1 ,绝热层 k_2 的值比 k_1 小很多,这表明NG和BTTN在推进剂、衬层和绝热层中的扩散为零阶^[15]因此通过Arrhenius公式,即(1)式求解表观扩散活化能 E_a :

$$\ln[k_1] = A - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

表1 不同温度下推进剂、衬层和绝热层中两种迁移组分的拟合常数 k_1 、 k_2 和 b

Table 1 The fitting rate constants k_1 、 k_2 and b of two components in propellant, liner and insulation at different temperatures

components	T /°C	propellant		liner		insulation		
		k_1 /mol · kg ⁻¹ · s ⁻¹	b /mol · kg ⁻¹	k_1 /mol · kg ⁻¹ · s ⁻¹	b /mol · kg ⁻¹	k_1 /mol · kg ⁻¹ · s ⁻¹	k_2 /mol · kg ⁻¹ · s ⁻¹	b /mol · kg ⁻¹
NG	50	-5.19×10^{-10}	0.38	6.02×10^{-10}	0.12	5.21×10^{-10}	-1.63×10^{-17}	4.52×10^{-3}
	60	-6.18×10^{-10}	0.38	19.9×10^{-10}	0.11	8.50×10^{-10}	-3.47×10^{-17}	6.09×10^{-3}
	70	-21.9×10^{-10}	0.37	40.2×10^{-10}	0.12	13.3×10^{-10}	-7.46×10^{-17}	7.73×10^{-3}
BTTN	50	-3.73×10^{-10}	0.35	2.96×10^{-10}	0.07	3.21×10^{-10}	-1.76×10^{-17}	1.78×10^{-3}
	60	-5.69×10^{-10}	0.34	13.0×10^{-10}	0.07	5.89×10^{-10}	-3.32×10^{-17}	3.16×10^{-3}
	70	-17.2×10^{-10}	0.34	40.9×10^{-10}	0.07	8.29×10^{-10}	-4.13×10^{-17}	4.02×10^{-3}

式中, k_1 为扩散速率常数, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $[k_1]$ 表示取 k_1 的绝对值; A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为表观扩散活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。根据(1)式, 用 $\ln[k_1]$ 对 $-1/T$ 作图得直线, 如图 6、图 7, NG 和 BTTN 在推进剂、衬层和绝热层中的拟合直线线性拟合相关系数均在 0.9 以上。直线的斜率即为 E_a , 推进剂、衬层和绝热层中 NG 和 BTTN 的表观扩散活化能值列于表 2。

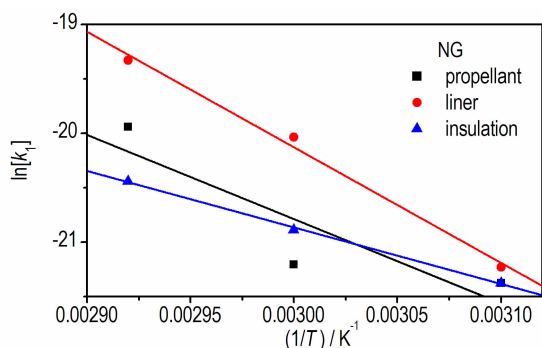


图 6 NG 在推进剂、衬层及绝热层中的 $\ln[k_1]$ 对 $1/T$ 关系图
Fig. 6 The plots of $\ln[k_1]$ against $1/T$ of NG in propellant, liner and insulation

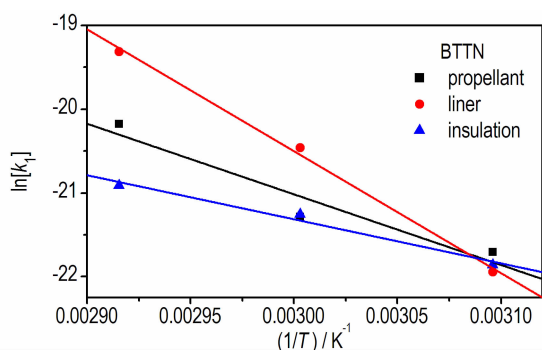


图 7 BTTN 分别在推进剂、衬层及绝热层中的 $\ln[k_1]$ 对 $1/T$ 关系图
Fig. 7 The plots of $\ln[k_1]$ against $1/T$ of BTTN in propellant, liner and insulation

表 3 不同温度下 NG 和 BTTN 在在推进剂、衬层和绝热层中的扩散系数

Table 3 The diffusion coefficients of NG and BTTN in propellant, liner and insulation at different temperatures

temperature / °C	$D/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$					
	NG			BTTN		
	propellant	liner	insulation	propellant	liner	insulation
50	46.2×10^{-18}	0.52×10^{-18}	0.22×10^{-18}	42.1×10^{-18}	0.18×10^{-18}	0.06×10^{-18}
60	62.9×10^{-18}	3.10×10^{-18}	0.55×10^{-18}	48.9×10^{-18}	1.70×10^{-18}	0.18×10^{-18}
70	757.9×10^{-18}	10.0×10^{-18}	1.18×10^{-18}	359.1×10^{-18}	11.8×10^{-18}	0.80×10^{-18}

表 2 NG 和 BTTN 在推进剂、衬层和绝热层中迁移的表观活化能

Table 2 The apparent migration activation energy of NG and BTTN in propellant, liner and insulation $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

position	NG	BTTN
propellant	65.8	70.1
liner	87.7	121.0
insulation	43.1	43.8

由表 2 可知, NG 和 BTTN 的表观扩散活化能为 $43 \sim 121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 二者在衬层、推进剂和绝热层中迁移的表观活化能逐渐减小, 表明二者在衬层中扩散能力最小, 在绝热层中扩散能力最大, 推进剂中居中, 因此在衬层中较难扩散, 衬层对 NG 和 BTTN 具有阻挡扩散的作用。NG 在各层中的活化能均小于 BTTN 在各层中的活化能, 这是由于 NG 的分子量小于 BTTN, NG 比 BTTN 更易发生迁移。

3.2.2 扩散系数 D

在推进剂/衬层/绝热层粘接体系中, 组分在界面间的扩散可以看作是组分向半无限平板介质中的扩散过程, 用菲克第二定律^[16]描述, 扩散系数 D 为常数, 采用(2)式计算 D :

$$D = \frac{\pi \left(\frac{m_t}{m_0} - 1 \right)^2 \left(\frac{\rho_i d_i}{\rho} \right)^2}{t} \quad (2)$$

式中, m_t 和 m_0 分别为 t 时刻和初始时刻衬层(推进剂、绝热层)的质量以及迁移组分的质量和, kg ; ρ_i 为衬层(推进剂、绝热层)的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; ρ 为迁移组分的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; d_i 为衬层(推进剂、绝热层)的厚度, m ; 由相对增重 (m_t/m_0) 对时间的平方根 $(t^{1/2})$ 作图得到直线, 由直线的斜率求得 $D, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 结果列于表 3。

由表 3 可知, NG 和 BTTN 在推进剂、衬层和绝热层中的扩散系数为 $10^{-19} \sim 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 与文献[16]值类似。温度越高, 扩散系数越大, 扩散越快。随着温度的增加扩散系数增加的幅度也越大, 推进剂中 $50 \text{ }^\circ\text{C}$

和 60 °C 时扩散系数处于同一数量级, 当温度增加至 70 °C 时, 扩散系数增加为 60 °C 时的 10 倍以上。可见, 温度对推进剂组分迁移的影响很大。

NG 在各层中的扩散系数均大于 BTTN, 这一方面是因为 NG 的分子体积小于 BTTN, 更容易通过高分子链段运动产生的间隙而发生空间位置迁移^[17]。另一方面, NG 在推进剂中含量高于 BTTN, 在界面间其浓度梯度高于 BTTN, 发生扩散的动力更大, 因此迁移得更快。

4 结 论

(1) 在 GAP 推进剂/HTPB 衬层/EPDM 绝热层体系固化期间 NG 和 BTTN 发生大量迁移, 老化过程中继续迁移, 向衬层迁移的量较大, 向绝热层迁移的量较小且主要发生在老化前期。

(2) NG、BTTN 的表观扩散活化能在 43 ~ 121 kJ·mol⁻¹ 范围内, 扩散系数为 10⁻¹⁹ ~ 10⁻¹⁶ m²·s⁻¹。NG 在各层中的扩散活化能均小于 BTTN, 而在各层中的扩散系数均大于 BTTN, NG 比 BTTN 更易发生迁移; 二者的扩散系数在推进剂最大, 衬层居中, 绝热层最小。

(3) AD1、AD2 的迁移主要发生在固化期间, 老化过程中二者主要以消耗为主; 其中, AD1 迅速消耗并达平衡值, 具有较强的反应活性, 而 AD2 发生较为缓慢的消耗, 活性较弱。

(4) GAP 推进剂的力学性能与推进剂中 AD1 的含量有关, AD1 含量低于 40% 时, 力学性能急剧下降。

参考文献:

- [1] 刘戎, 干效东, 何德伟. 固体推进剂组分迁移研究进展[C]//中国宇航学会固体火箭推进专业委员会第二十七届年会, 大连, 2010.
LIU Rong, GAN Xiao-dong, HE De-wei. Research progress on migration of components in solid propellant[C]//The Twenty-seventh Annual Meeting of China Aerospace Society Solid Rocket Propellant Specialized Committee, Dalian, 2010.
- [2] Bar L G. Migration of plasticizer between bonded propellant interfaces[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(1): 12-17.
- [3] Juliano L S. Study of plasticizer diffusion in a solid rocket motor's bondline[J]. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 2010, 1(2): 223-229.
- [4] Alper Ü N, Mürvet V, Guneri A. Investigation of Acetyl Ferrocene migration from Hydroxyl-Terminated Polybutadiene based elastomers by means of Ultraviolet-Visible and Atomic Absorption Spectroscopic techniques[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96: 1654-1661.
- [5] 尹华丽, 张纲要, 王玉. 丁羟推进剂粘接体系中的组分迁移[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(5): 416-419.
- [6] 黄志萍, 刘娟吉, 徐胜良, 等. NEPE 推进剂粘接界面迁移组分定性分析[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(5): 541-544.
HUANG Zhi-ping, LIU Juan-ji, XU Sheng-liang, et al. Qualitative analysis of migration components in the interface of NEPE propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(5): 541-544.
- [7] 黄志萍, 谭利敏, 曹庆玮, 等. NEPE 推进剂/衬层/绝热层界面迁移组分定量分析[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 330-334.
HUANG Zhi-ping, TAN Li-min, CAO Qing-wei, et al. Quantitative analysis of migrating components in interface of NEPE propellant/liner/insulation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 330-334.
- [8] HUANG Zhi-ping, NIE Hai-ying, ZHANG Yuan-yuan, et al. Migration kinetics and mechanisms of plasticizers, stabilizers at interfaces of NEPE propellant/HTPB liner/EPDM insulation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229-230(3): 251-257.
- [9] 尹华丽, 李东峰, 王玉, 等. 组分迁移对 NEPE 推进剂界面粘接性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(2): 126-129.
YIN Hua-li, LI Dong-feng, WANG Yu, et al. Effect of ingredient migration on interface bonding properties of NEPE propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(2): 126-129.
- [10] 尹华丽, 王玉, 李东峰. NEPE 推进剂粘接体系中的组分迁移及影响[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(5): 527-530.
YIN Hua-li, WANG Yu, LI Dong-feng. Ingredient migration and their effect on NEPE propellant bonding system[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(5): 527-530.
- [11] 庞爱民, 聂海英, 黄志萍, 等. 硝酸酯增塑聚醚推进剂粘接体系中迁移组分的测定方法[P]. CN Pat, 2012.
PANG Ai-min, NIE Hai-ying, HUANG Zhi-ping, et al. Method for the determination of migration components in the bond system of nitrate ester plasticized polyether propellant[P]. CN Pat, 2012.
- [12] 航空航天工业部. QJ 2038.1A-2004 固体火箭发动机燃烧室界面粘接强度测试方法[S], 2004.
Ministry of Aeronautics and Astronautics. QJ 2038.1A-2004. Test method for interfacial bonding strength of solid rocket motor combustion chamber[S]. 2004.
- [13] 刘孟丽, 都林林, 苏军义. NEPE 推进剂用安定剂的研究现状[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(4): 31-33.
LIU Meng-li, DU Lin-lin, SU Jun-yi. Current research situation of stabilizer for NEPE propellants[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2009, 7(4): 31-33.
- [14] 杨根. N-15B 推进剂热老化特性与贮存寿命预估研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学. 2005.
YANG Gen. Study on thermal aging properties and storage life prediction of N-15B[D]. Changsha: National University of Defense Technology. 2005.
- [15] Su c eska M M, SanjaMate Ć ić Houra, IvonaFiamengo. Kinetics and enthalpy of nitroglycerin evaporation from double base propellants by isothermal thermogravimetry[J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 510(1-2): 9-16.
- [16] Grythe K F, Hansen F K. Diffusion rates and the role of diffusion insolid propellant rocket motor adhesion[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, 103(3): 1529-1538.
- [17] 李红霞, 强洪夫, 武文明. 丁羟推进剂黏结体系中增塑剂迁移的分子模拟[J]. 火炸药学报, 2008, 31(5): 74-78.

LI Hong-xia, QIANG Hong-fu, WU Wen-ming. Molecular simulation on plasticizer migration in the bond system of HTPB propellant

[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(5): 74-78.

Migration Kinetics of Ingredient in GAP Propellant and Its Bonding System

YANG Qiu-qiu, NIE Hai-ying, HUANG Zhi-ping

(Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: The migrating components in the interface of the bonded samples of glycidyl azide polymer (GAP) based propellant/Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB) based liner/Ethylene-Propylene-Diene Mischpolymere (EPDM) based insulation were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) after aged at 50, 60 °C and 70 °C. The apparent migration activation energy (E_a) and the average diffusion coefficients (D) of the migrating components were determined. The results show that during aging nitrate ester plasticizers of nitroglycerine (NG) and 1,2,4-Butanetriol Trinitrate (BTTN) migrated from propellant to liner and insulation. The E_a values of NG and BTTN were among 43–121 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and their average diffusion coefficients were in the range of 10^{-19} – 10^{-16} $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. The amine stabilizers of AD1 and AD2 were found to migrate during curing of the samples, while during storage, consumption of them was the main phenomenon. It could also be concluded that the content of AD1 had correlation with the mechanic property of the bonding system. When content of AD1 was less than 40%, the tensile strength of the samples decreased sharply.

Key words: glycidyl azide polymer (GAP); migration; activation energy; diffusion coefficients

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.08.004



《含能材料》“含能共晶”征稿

含能共晶是不同含能分子通过氢键等相互作用力形成的具有稳定结构和性能分子晶体。含能共晶充分组合了单质含能分子的优点,呈现出感度低,综合性能优良的特点,具有潜在的应用前景,共晶研究已经引起国内外含能材料学界的高度关注。为推动含能共晶的研究和交流,本刊特推出“含能共晶”专栏,主要征稿范围包括含能共晶晶体设计与性能预测、含能共晶的制备、结构解析、性能等。来稿请注明“含能共晶”专栏。

《含能材料》编辑部